

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J7.04.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月 7日

出願番号  
Application Number: 特願2003-103176  
[ST. 10/C]: [JP2003-103176]

REC'D 24 JUN 2004	
WIPO	PCT

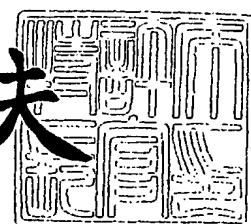
出願人  
Applicant(s): 新日本製鐵株式会社  
独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
富士シリシア化学株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1033674

【提出日】 平成15年 4月 7日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 23/755

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術  
開発本部内

【氏名】 藤本 健一郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術  
開発本部内

【氏名】 鈴木 公仁

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社  
内

【氏名】 孫 守理

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 591062685

【氏名又は名称】 石油公団

【特許出願人】

【識別番号】 000237112

【氏名又は名称】 富士シリシア化学株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100077517

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113918

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 亀松 宏

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成ガスから炭化水素を製造する触媒及び触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒担体上に金属系化合物を担持してなる触媒であって、該触媒の不純物含有量が0.15質量%以下であることを特徴とする合成ガスから炭化水素を製造する触媒。

【請求項 2】 前記触媒担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が0.1質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】 前記触媒担体が、細孔径が8～50nm、表面積が80～450m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.5～2.0mL/gを同時に満足することを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項 4】 水中に分散させた触媒に室温で超音波を4時間照射した際に、前記触媒の破壊あるいは粉化する率が10%以下の触媒担体を用いることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の触媒。

【請求項 5】 前記触媒担体が球状のシリカであることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の触媒。

【請求項 6】 前記金属系化合物が、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウムの少なくとも一つからなることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の触媒。

【請求項 7】 前記金属系化合物が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が5質量%以下である金属系化合物前駆体を原料とすることを特徴とする請求項6に記載の触媒。

【請求項 8】 請求項1～7の何れか1項に記載の触媒を製造する方法であって、触媒担体の不純物濃度を低下させる前処理をしてから、触媒を担持させることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項 9】 前記前処理が、酸を用いた洗浄であることを特徴とする請求項8に記載の触媒の製造方法。

【請求項 10】 前記触媒担体を製造する工程で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が0.06質量%以下である洗浄水を用いて得られる触媒担

体を用いて触媒を調製することを特徴とする請求項8又は9に記載の触媒の製造方法。

【請求項11】 前記触媒担体が、噴霧法により球状に整形されたものであることを特徴とする請求項8～10の何れか1項に記載の触媒の製造方法。

【請求項12】 前記触媒担体がシリカであることを特徴とする請求項8～11の何れか1項に記載の触媒の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

###### 【発明の属する技術分野】

本発明は、一酸化炭素を水素化して、合成ガスから炭化水素を製造するための触媒とその製造方法に関する。

##### 【0002】

###### 【従来の技術】

近年、地球温暖化等の環境問題が顕在化し、他の炭化水素燃料、石炭等と比較してH/Cが高く、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素排出量を抑えることができ、埋蔵量も豊富な天然ガスの重要性が見直されており、今後、ますますその需要は増加するものと予想されている。

##### 【0003】

そのような状況の中、東南アジア・オセアニア地域等には、パイプライン・LNGプラント等のインフラが未整備の遠隔地で発見されたものの、その可採埋蔵量が巨額の投資を必要とするインフラ建設には見合わず、未開発のまま残されている数多くの中小規模ガス田が存在し、その開発促進が望まれている。

##### 【0004】

その有効な開発手段の一つとして、天然ガスを合成ガスに変換した後、合成ガスからF-T合成反応を用いて輸送性・ハンドリング性の優れた灯・軽油等の液体炭化水素燃料に転換する技術の開発が各所で精力的に行われている。

##### 【0005】

このF-T合成反応は、触媒を用いて合成ガスを炭化水素に転換する発熱反応であるが、プラントの安定操業のためには反応熱を効果的に除去することが極め



て重要である。

#### 【0006】

現在までに実績のある反応形式には、気相合成プロセス（固定床、噴流床、流動床）と、液相合成プロセス（スラリー床）があり、それぞれ特徴を有しているが、近年、熱除去効率が高く、生成した高沸点炭化水素の触媒上への蓄積や反応管閉塞が起こらないスラリー床液相合成プロセスが注目を集め、精力的に開発が進められているところである。

#### 【0007】

一般的に触媒の活性は、高ければ高いほど好ましいことは言うまでもないが、特にスラリー床では、良好なスラリー状態を保持するためにはスラリー濃度を一定の値以下にする必要があるという制限が存在するため、触媒の高活性化は、プロセス設計の自由度を拡大する上で、非常に重要な要素となる。

#### 【0008】

現在までに報告されている各種F-T合成用触媒の活性は、炭素数が5以上の液状炭化水素（炭素数5以上）生産性で高々1（kg-炭化水素/kg-触媒・時間）程度であり、前記観点からは必ずしも十分とは言えない（非特許文献1、参照）。

#### 【0009】

また、一般的にスラリー床用触媒の粒子径は、熱や物質の拡散が律速となる可能性を低くするために、小さいほど好ましいとされる。しかし、F-T合成反応では、生成する炭化水素の内、高沸点炭化水素は反応容器内に蓄積されるため、触媒と生成物との固液分離操作が必ず必要になることから、触媒の粒子径が小さすぎる場合、分離操作の効率が大きく低下するという問題が発生する。

#### 【0010】

よって、スラリー床用の触媒には最適な粒子径範囲が存在することになり、一般的に20～250μm程度、平均粒径として40～150μm程度が好ましいとされているが、以下に示すように、反応中に触媒が破壊、粉化を起こして、粒子径が小さくなることがあり、注意が必要である。

#### 【0011】

即ち、スラリー床でのF-T合成反応では相当高い原料ガス空塔速度（0.1m／秒以上）で運転されることが多く、触媒粒子は反応中に激しく衝突するため、物理的な強度や耐摩耗性（耐粉化性）が不足すると、反応中に触媒粒径が低下して、上記分離操作に不都合をきたすことがある。

#### 【0012】

更に、F-T合成反応では多量の水を副生するが、耐水性が低く、水により強度低下や破壊、粉化を起こしやすい触媒を用いる場合は、反応中に触媒粒径が細くなることがあり、上記と同様に分離操作に不都合をきたすことになる。

#### 【0013】

##### 【非特許文献1】

R. Oukaci et al., Applied Catalysis A:General, 186(1999)129-144

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述したように、現状の触媒活性は未だ十分ではなく、プラントの設計自由度を拡大する観点からも、更なる高活性触媒の開発が急務であった。

#### 【0015】

また、一般的に、スラリー床用の触媒は、上記したような最適粒径となるように粉碎して粒度調整をして実用に供することが多い。

#### 【0016】

ところが、このような破碎状の触媒には予亀裂が入っていたり、鋭角な突起が生じていたりすることが多く、機械的強度や耐摩耗性に劣るため、F-T合成反応に用いた場合には、触媒が破壊して微粉が発生することになり、生成する高沸点炭化水素と触媒との分離が著しく困難になるという欠点を有していた。

#### 【0017】

また、多孔質シリカをF-T合成反応用の触媒担体として用いると、比較的活性が高い触媒が得られることが広く知られているが、破碎による粒度調整を行った場合には、上述したような理由により強度が低下することはもちろん、シリカは耐水性が低く、水の存在により破壊、粉化することが多いため、特にスラリー

床で問題となることが多かった。

#### 【0018】

そこで、本発明は、上記問題を解決して、触媒の強度や耐摩耗性を損なうことなく、高活性を発現するF-T合成用触媒と触媒の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0019】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、高強度かつ高活性を有するF-T合成用触媒及び触媒の製造方法に関する。更に詳しくは、以下に記す通りである。

#### 【0020】

(1) 触媒担体上に金属系化合物を担持してなる触媒であって、該触媒の不純物含有量が0.15質量%以下であることを特徴とする合成ガスから炭化水素を製造する触媒。

#### 【0021】

(2) 前記触媒担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が0.1質量%以下であることを特徴とする前記(1)に記載の触媒。

#### 【0022】

(3) 前記触媒担体が、細孔径が8～50nm、表面積が80～450m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.5～2.0mL/gを同時に満足することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の触媒。

#### 【0023】

(4) 水中に分散させた触媒に室温で超音波を4時間照射した際に、前記触媒の破壊あるいは粉化する率が10%以下の触媒担体を用いることを特徴とする前記(1)～(3)の何れかに記載の触媒。

#### 【0024】

(5) 前記触媒担体が球状のシリカであることを特徴とする前記(1)～(4)の何れかに記載の触媒。

#### 【0025】

(6) 前記金属系化合物が、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウムの少なく

とも一つからなることを特徴とする前記（1）～（4）の何れかに記載の触媒。

#### 【0026】

（7） 前記金属系化合物が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が5質量%以下である金属系化合物前駆体を原料とすることを特徴とする前記（6）に記載の触媒。

#### 【0027】

（8） 前記（1）～（7）の何れかに記載の触媒を製造する方法であって、触媒担体の不純物濃度を低下させる前処理をしてから、触媒を担持させることを特徴とする触媒の製造方法。

#### 【0028】

（9） 前記前処理が、酸を用いた洗浄であることを特徴とする前記（8）に記載の触媒の製造方法。

#### 【0029】

（10） 前記触媒担体を製造する工程で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量が0.06質量%以下である洗浄水を用いて得られる触媒担体を用いて触媒を調製することを特徴とする前記（8）又は（9）に記載の触媒の製造方法。

#### 【0030】

（11） 前記触媒担体が、噴霧法により球状に整形されたものであることを特徴とする前記（8）～（10）の何れかに記載の触媒の製造方法。

#### 【0031】

（12） 前記触媒担体がシリカであることを特徴とする前記（8）～（11）の何れかに記載の触媒の製造方法。

#### 【0032】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳述する。

#### 【0033】

本発明者らは、触媒中に含有される不純物に着目し、これら不純物濃度を低減することで触媒の大幅な高活性化が可能であること、また、特定の担体を用いる

ことで活性を損なわずに耐摩耗性の高い高強度の触媒を製造可能であることを見出し、本発明に至った。

#### 【0034】

本発明による触媒は、F-T合成反応に活性を有する金属を含むものであれば特に限定するものではなく、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム等を含有する触媒であればよく、また、担体としてはシリカ、アルミナ、チタニア等の多孔質酸化物等から適宜選定し、使用するのが好適である。

#### 【0035】

触媒の調製方法は、通常の含浸法、インシピエントウェットネス (Incipient Wetness) 法、沈殿法、イオン交換法等によればよい。

#### 【0036】

担持率は、用いる活性金属により異なるため定義することが困難であるが、活性を発現するための最低量以上であり、担持した活性金属の分散度が極端に低下して、活性金属の反応寄与効率が低下する担持量以下であればよい。

#### 【0037】

例えば、コバルトを用いた場合には、5～50質量%であり、好ましくは10～40質量%である。この範囲を下回ると活性を十分発現することができず、また、この範囲を上回ると分散度が低下して、担持したコバルトの利用効率が低下して不経済となるため、好ましくない。

#### 【0038】

活性金属前駆体の担持後、必要に応じて焼成、還元処理を行い、F-T合成触媒を得ることができる。

#### 【0039】

本発明者らが鋭意検討した結果、活性金属、担体構成元素以外の触媒中の不純物を低減することが、活性向上に対して極めて効果的であることを、まず見出した。

#### 【0040】

例えば、シリカを担体として用いる場合を例にとると、通常、シリカ中には、Na等のアルカリ金属、Ca、Mg等のアルカリ土類金属や、Fe、Al等が不

純物として含まれることが多い。

#### 【0041】

これら不純物の影響を、活性金属にコバルトを用いて詳細に検討したところ、アルカリ金属やアルカリ土類金属が多量に存在すると、F-T合成反応における活性が大きく低下することが判明した。

#### 【0042】

良好な触媒活性を発現させるためには、触媒中の不純物量は0.15質量%以下に抑える必要がある。この量を上回ると活性が大きく低下するため、著しく不利となる。

#### 【0043】

触媒中の不純物量を低減するためには、担持率や前駆体の種類にもよるため限定することが困難ではあるが、活性金属の前駆体中の不純物量を5質量%以下に抑えることが効果的である。

#### 【0044】

また、担体中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量は0.1質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.07質量%以下、更に好ましくは0.04質量%以下である。

#### 【0045】

担体中の不純物の総量が0.15質量%を上回ると、触媒の活性が大きく低下することになる。

#### 【0046】

触媒担体の物理的、化学的特性を大きく変化させずに前処理を施すことで、担体中の不純物を低下させることができる場合には、これらの前処理が触媒の活性向上に極めて有効である。

#### 【0047】

これらの前処理には、水による洗浄、酸による洗浄、アルカリによる洗浄等を適宜用いればよく、例えば、シリカ担体の洗浄には、硝酸水溶液、塩酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液にて洗浄することが効果的である。

#### 【0048】



これらの洗浄処理の後に、酸の一部が担体中に残留することが障害となる場合には、イオン交換水等の清浄な水で更に洗浄すればよい。

#### 【0049】

また、製造工程で不純物が入らないような工夫が可能な担体であれば、製造中に不純物が混入しないような施策を施すことが好ましい。

#### 【0050】

例えば、シリカ担体を製造する際には、通常多量の洗浄水を用いるが、工業用水等の不純物を含んだ洗浄水を用いると、担体中に多量の不純物が残留することになり、触媒の活性が大幅に低下して好ましくない。

#### 【0051】

しかし、この洗浄水として不純物の含有率が低い、あるいは、全く含まないものを用いることで、不純物含有量の少ない良好なシリカ担体を得ることが可能となる。

#### 【0052】

この場合、洗浄水中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の含有量は0.06質量%以下とすることが好ましく、これを上回ると、シリカ担体中の不純物含有量が多くなり、調製後の触媒の活性が大きく低下するため好ましくない。

#### 【0053】

以上述べたような触媒及び担体を用いることにより、F-T合成反応における活性が非常に高い触媒を得ることが可能となる。特に、コバルトを活性金属、シリカを担体として用いた際にはその効果が顕著である。

#### 【0054】

金属の分散度を高く保ち、担持した活性金属の反応に寄与する効率を向上させるためには、高比表面積の担体を使用することが好ましい。

#### 【0055】

しかし、比表面積を大きくするためには、気孔径を小さくする、細孔容積を大きくする必要があるものの、この二つの要因を増大させると、耐摩耗性や強度が低下することになり、好ましくない。

#### 【0056】

本発明者らは、鋭意検討した結果、担体の物理性状として、細孔径が8～50nm、比表面積が80～450m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.5～2.0mL/gを同時に満足するものが、本発明の目的とする触媒用の担体として、極めて好適であることを見出した。

#### 【0057】

F-T合成反応に十分な活性を発現する触媒を得るために、比表面積は80m<sup>2</sup>/g以上であることが必要である。この比表面積を下回ると、担持した金属の分散度が低下してしまい、活性金属の反応への寄与効率が低下するため好ましくない。また、450m<sup>2</sup>/g以上とすると、強度を保持することが困難となるため好ましくない。

#### 【0058】

細孔径を小さくするほど比表面積を大きくすることが可能となるが、8nmを下回ると、細孔内のガス拡散速度が水素と一酸化炭素では異なり、細孔の奥へ行くほど水素分圧が高くなるという結果を招き、F-T合成反応では副生成物といえるメタンが、多量に生成することになるため、好ましくない。

#### 【0059】

加えて、生成した炭化水素の細孔内拡散速度も低下し、結果として、見かけの反応速度を低下させることとなり好ましくない。

#### 【0060】

また、細孔径が50nmを超えると、比表面積を増大させることが困難となり、活性金属の分散度が低下してしまうため、好ましくない。

#### 【0061】

細孔容積は、0.5～2.0mL/gの範囲内にあるものが好ましい。0.5mL/gを下回るものでは、比表面積を大きくすることが困難となるため好ましくなく、また、2.0mL/gを上回る値とすると、極端に強度が低下してしまうため、好ましくない。

#### 【0062】

前述したように、スラリー床反応用のF-T合成触媒には、耐摩耗性、強度が要求される。また、F-T合成反応では、多量の水が副生するために、水の存在

下で破壊、粉化するような触媒又は担体を用いると、前述したような不都合が生じることになるために注意を要する。

#### 【0063】

よって、予亀裂が入っている可能性が高く、鋭角な角が折損、剥離し易い破碎状の担体ではなく、球状の担体を用いた触媒が好ましい。

#### 【0064】

球状の担体を製造する際には、造粒法や噴霧法を用いればよいが、特に、20～250  $\mu$ m程度の粒径の球状シリカ担体を製造する際には、噴霧法が適しており、耐摩耗性、強度、耐水性に優れた球状シリカ担体が得られる。

#### 【0065】

このようなシリカ担体の製造法を、以下に例示する。珪酸アルカリ水溶液と酸水溶液とを混合し、pHが2～10.5となる条件で生成させたシリカゾルを、気体媒体中又は前記ゾルと不溶性の有機溶媒中へ噴霧してゲル化させ、次いで、酸処理、水洗、乾燥する。

#### 【0066】

ここで、珪酸アルカリとしては珪酸ソーダ水溶液が好適で、Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>のモル比は1:1～1:5、シリカの濃度は5～30質量%が好ましい。

#### 【0067】

用いる酸としては、硝酸、塩酸、硫酸、有機酸等が使用できるが、製造する際の容器への腐食を防ぎ、有機物が残留しないという観点からは、硫酸が好ましい。

#### 【0068】

酸の濃度は1～10mol/Lが好ましく、この範囲を下回るとゲル化の進行が著しく遅くなり、また、この範囲を上回るとゲル化速度が速すぎてその制御が困難となり、所望の物性値を得ることが難しくなるため、好ましくない。

#### 【0069】

また、有機溶媒中へ噴霧する方法を採用する場合には、有機溶媒として、ケロシン、パラフィン、キシレン、トルエン等を用いることができる。

#### 【0070】

以上のような製法で得られる球状の担体は、触媒同士の衝突や水による破壊、粉化により劣化することが少ない。破壊、粉化を定量化する手法は種々あるが、本発明者らは、水中に触媒を分散させて、室温から400℃までの任意の温度で、超音波を照射する耐摩耗性試験を実施して評価した。

#### 【0071】

超音波発生器には周波数47kHz、出力125Wのものを用い、20μm未満の粒子を含まない触媒1gを純水3ml中に分散させて、超音波を室温で4時間照射し、照射後の試料全量に対して20μm未満の粒子の占める質量割合を、破壊あるいは粉化する率と定義した。

#### 【0072】

この方法による評価で、破壊あるいは粉化する率が10質量%以下であれば、スラリー床にて実使用しても、触媒と生成高沸点炭化水素との分離において何ら問題が発生しないことを確認した。この率が10%を上回る触媒では、分離効率が大きく低下してしまうため、好ましくない。

#### 【0073】

以上のような構成あるいは製造法を用いれば、強度や耐摩耗性を損なうことなく、高活性を発現するF-T合成用触媒の提供が可能となる。

#### 【0074】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 【0075】

内容積300mlのオートクレーブを用い、2gのCo/SiO<sub>2</sub>触媒（シリカ担体は、富士シリシア化学（株）製で、平均粒径100μmの球形、Co担持率は20質量%）と50mlのn-C<sub>16</sub>（n-ヘキサデカン）を仕込んだ後、230℃、2.0MPaの条件下、攪拌子を800min<sup>-1</sup>で回転させながら、合成ガス（H<sub>2</sub>/CO=2）をW（触媒質量）/F（合成ガス流速）=5（g·h/mol）で流通させて、F-T合成反応を行った。以下の実施例、比較例に記載したCO転化率は、次に示す式により算出した。



## 【0076】

## 【数1】

$$\text{CO転化率} (\%) = \frac{[(\text{供給CO量 (mol)}) - (\text{反応器出口ガス中CO量 (mol)})]}{(\text{供給CO量 (mol)})} \times 100$$

$$\text{CH}_4\text{選択率} (\%) = \frac{(\text{生成したCH}_4\text{量 (mol)})}{(\text{反応したCO量 (mol)})} \times 100$$

$$\text{CO}_2\text{選択率} (\%) = \frac{(\text{生成したCO}_2\text{量 (mol)})}{(\text{反応したCO量 (mol)})} \times 100$$

## 【0077】

以下、実施例、比較例により、本発明の効果を示す。

## 【0078】

## (実施例1)

表1のAに示すような物性を有するシリカ担体にCoを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率75.9%、CH<sub>4</sub>選択率5.3%、CO<sub>2</sub>選択率1.4%であった。

## 【0079】

## (実施例2)

表1のBに示すような物性を有するシリカ担体にCoを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率75.8%、CH<sub>4</sub>選択率4.6%、CO<sub>2</sub>選択率1.0%であった。

## 【0080】

## (実施例3)

表1のFに示すような物性を有するシリカ担体を、塩酸水溶液及びイオン交換水にて洗浄して、表1のCに示すようなシリカ担体を得た。この担体に、Coを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率74.1%、CH<sub>4</sub>選択率4.8%、CO<sub>2</sub>選択率1.0%であった。

## 【0081】

また、反応に供する前の触媒に、前述の室温で超音波を照射する耐磨耗性試験をして、破壊あるいは粉化する率を測定したところ、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の占める質量割合は0.00%であった。

## 【0082】

さらに、反応を1000時間行った後の触媒を回収して粒度分布を測定したところ、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の占める質量割合は0.00%であった。

## 【0083】

(実施例4)

表1のDに示すような細孔径が30nmであるシリカ担体にCoを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率46.4%、CH<sub>4</sub>選択率7.8%、CO<sub>2</sub>選択率1.0%であった。

## 【0084】

(実施例5)

Coの担持率を30質量%とし、W/Fを1.5(g·h/mol)とする以外は実施例3と同様に反応を行ったところ、CO転化率74.7%、CH<sub>4</sub>選択率3.7%、CO<sub>2</sub>選択率0.6%であり、炭素数5以上の炭化水素生産性は、2.1(kg-炭化水素/kg-触媒・時間)であった。

## 【0085】

(実施例6)

表1のEに示すようなシリカ担体にCoを30質量%担持し、W/Fを1.5としてF-T合成反応を行ったところ、CO転化率71.7%、CH<sub>4</sub>選択率4.4%、CO<sub>2</sub>選択率0.7%であり、炭素数5以上の炭化水素生産性は1.9(kg-炭化水素/kg-触媒・時間)であった。

## 【0086】

(比較例1)

表1のFに示すような不純物を多量に含むシリカ担体に、Coを20質量%担持して、F-T合成反応を行ったところ、CO転化率24.0%、CH<sub>4</sub>選択率8.3%、CO<sub>2</sub>選択率0.84%であった。

## 【0087】

## 【表1】

表1

記号	A	B	C	D	E	F
細孔径 (nm)	10	10	10	30	10	10
表面積 (m <sup>2</sup> / g)	250	237	334	110	346	341
細孔容積 (ml/g)	0.81	0.80	1.13	1.00	1.16	1.20
担体中Na濃度 (ppm)	120	22	34	180	176	1480
担体中Ca濃度 (ppm)	75	24	46	110	111	41
担体中Mg濃度 (ppm)	13	6	8	15	16	22
担体中Fe濃度 (ppm)	25	16	9	20	29	15
担体中Al濃度 (ppm)	94	54	37	34	92	50

## 【0088】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、触媒の強度や耐摩耗性を損なうことなく、極めて高活性なF-T合成用触媒が製造でき、該触媒により高い炭化水素生産性を有するF-T合成反応を行えることが明らかである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、触媒の強度や耐摩耗性を損なうことなく、高活性を発現するF-T合成用触媒と触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 触媒担体上に金属系化合物を担持してなる触媒であって、該触媒の不純物含有量が0.15質量%以下であることを特徴とする合成ガスから炭化水素を製造する触媒及びその製造方法である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成16年 3月31日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-103176  
【承継人】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番  
【氏名又は名称】 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
【代表者】 理事長 大澤 秀次郎  
【提出物件の目録】  
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1通  
【援用の表示】 平成16年3月31日提出の特許登録第1854718他35件  
の一般承継による特許権移転登録申請書に提出した証明書を援用  
する

特願 2003-103176

出願人履歴情報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
氏 名 新日本製鐵株式会社

特願 2003-103176

出願人履歴情報

識別番号 [591062685]

1. 変更年月日 1991年 2月 15日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号  
氏名 石油公団

特願 2003-103176

出願人履歴情報

識別番号

[000237112]

1. 変更年月日

1993年 3月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

氏 名

富士シリシア化学株式会社

特願 2003-103176

出願人履歴情報

識別番号 [504117958]

1. 変更年月日 2004年 3月25日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県川崎市幸区大宮町1310  
氏名 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構